



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 256 788 1

(22) 17.11.83

(44) 06.03.85

(71) siehe (72)

(72) Beckert, Rainer, Dr. rer. nat., 8060 Dresden, Bautzner Straße 27; Mayer, Roland, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione

(57) Azomethine von 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thionen können Bedeutung als biologisch aktive Substanzen wie Tuberculostatica und Fungicide erlangen. Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines allgemein anwendbaren Verfahrens zur Darstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione. Aufgabe der Erfindung ist es, aus leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen durch einfache Reaktionen die für biologisch aktive Verbindungen wie Tuberculostatica und Fungicide bedeutungsvollen Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione zu erhalten. Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione werden durch Umsetzung von Thiosemicarbazonen mit N,N'-Diaryl-oxalylimidchloriden erhalten. Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie und Pharmazie. Formel

## Verfahren zur Herstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione. Derartige Verbindungen können Bedeutung als Tuberculostatica und Fungicide erlangen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione sind bisher in der Literatur nicht bekannt.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bisher unbekannten Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten und in hohen Ausbeuten zugänglich zu machen.

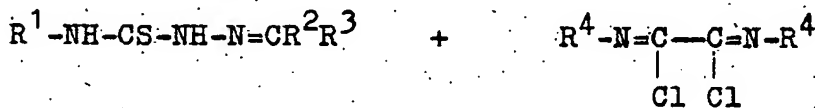
### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die bisher unbekannten Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione in einfacher Weise und in hohen Ausbeuten aus gut zugänglichen Ausgangsprodukten herzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß Thiosemicarbazone des Typs I mit N,N'-Diaryloxalylimidchloriden des Typs II in einem indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiärenamins zu den Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione des Typs III umgesetzt werden, wobei R<sup>1</sup> ein Alkyl- oder Arylrest oder Wasserstoff, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Aryl-, Heteroylrest oder Wasserstoff sowie R<sup>4</sup> einen Arylrest bedeuten.

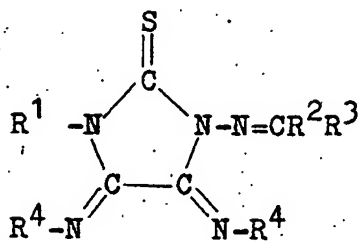
Die als Ausgangsstoffe verwendeten Thiosemicarbazone des Typs I werden auf bekanntem Wege aus Thiosemicarbazid bzw. 4-substituierten Thiosemicarbaziden und den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen synthetisiert. Die zur Anwendung gelangenden N,N'-Diaryloxalylimidchloride des Typs II sind leicht zugänglich aus den entsprechenden Oxaniliden und Phosphor-V-chlorid.

Die gewünschten Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione des Typs III bilden sich in guten Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten ohne Anwendung von Katalysatoren und drastischen Reaktionsbedingungen.



I

II



III

### Ausführungsbeispiele

Die nach der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellten Azomethine der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione des Typs III sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Allgemeine Synthesevorschrift:

0,05 mol des entsprechenden Thiosemicarbazons werden in ca. 150 ml trockenem Acetonitril oder Aceton gelöst. Danach werden 0,1 mol Triethylamin und anschließend 0,05 mol des entsprechenden N,N'-Diaryloxalylimidchlorids zugegeben. Unter leichter Erwärmung findet in den meisten Fällen die Umsetzung statt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ethanol suspendiert und filtriert. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und schließlich mit Ethanol wird aus dem in Tabelle 1 angeführtem Lösungsmittel umkristallisiert. Alle anfallenden Produkte stellen gut kristallisierende, gelb bis orangerot gefärbte Substanzen dar.

Tabelle 1: Azomethine von 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thionen des Typs III

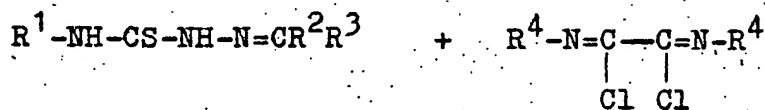
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	F/°C	Ausb./%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	192-194 (EtOH)	64,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	174-176 (EtOH)	73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	225-227 (MeCN)	66
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	239,5 (MeCN)	34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Anthr-9-yl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	234-235 (MeCN/DMF)	58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	241 (MeCN)	48,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	191 (MeCN)	66,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	223 (MeCN)	37,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	243 (MeCN)	76,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	177 (MeCN)	74,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	192-196 (EtOH/MeCN)	60,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-OH-4-Pi-peridino-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	241 (MeCN)	94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-OH-4-Pi-peridino-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	4-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	254-256 (MeCN/Aceton)	87,8
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	234 (MeCN/Aceton)	56,6
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,4,5-(CH <sub>3</sub> O)-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	210-212 (MeCN/EtOH)	79,2

Fortsetzung Tabelle 1:

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	F/°C	Ausb./%
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	215-218 (MeCN)	59,6
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	221 (MeCN)	87,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	227 (MeCN)	57
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	184 (MeCN)	45
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cumarin-3-yl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	245-248 (DMF)	62,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8-CH <sub>3</sub> O-Cu- marin-3-yl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	267-269 (DMF)	57
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Chromon-3-yl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	248 (DMF/MeCN)	60,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =3-Methylbenz- thiazolin-2-yliden		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	279-282 (DMF/MeCN)	88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =3-Methylbenz- thiazolin-2-yliden		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	277-280 (DMF/MeCN)	77,8

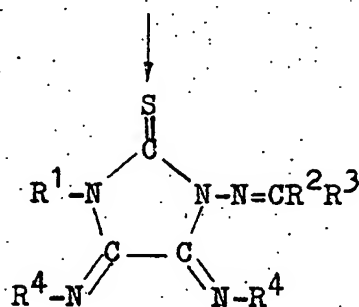
# Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione gekennzeichnet dadurch, daß Thiosemicarbazone des Typs I mit N,N'-Diaryloxallylimidchloriden des Typs II in einem indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiärenamins zu den Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylimino-imidazolidin-2-thione des Typs III umgesetzt werden, wobei die Reste R<sup>1</sup> einen Alkyl- oder Arylrest oder Wasserstoff, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Aryl-, Heteroylrest oder Wasserstoff sowie R<sup>4</sup> einen Arylrest bedeuten.



I

II



III

2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel für die Cycloacylierung Acetonitril oder Aceton zum Einsatz gelangen.
3. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß bei der Reaktion ein tertiäres Amin wie Triethylamin als HCl-Fänger fungiert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.